Über den Zusammenhang

von

Farbe und Konstitution

bei

tautomeren Verbindungen

untersucht an den

Fluorenoxalsäureestern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Ney

aus Landau (Pfalz).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.

C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.

1904.

Von der Fakultät angenommen den 17. Februar 1904.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg begonnen und im Tübinger Universitätslaboratorium beendigt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus*

für die mir während meiner Studienzeit und vor allem bei der Ausführung dieser Untersuchungen gewährte Unterstützung aufrichtig zu danken.

Einleitung.

Die Farbe der Körper ist bekanntlich eine Eigenschaft, die mit der Konstitution im Zusammenhang steht. Dass dies auch bei tautomeren und desmotropen Substanzen der Fall ist, haben zuerst *Hantzsch* und *Herrmann*[1]) am Succinylobernsteinsäureaether und seinen Derivaten nachzuweisen versucht, indem sie die farbigen Körper von dem bekanntlich gefärbten Chinon ableiteten, die ungefärbten dagegen vom Benzol. *W. Wislicenus*[2]) hat dann später darauf hingewiesen, dass sich bei einer genauen Durchforschung spezieller Gebiete der Tautomerie aus der Farbe Hülfsmittel für die Konstitution ganz allgemein ergeben könnten. Einen praktischen Erfolg in dieser Richtung brachte unter andern eine Arbeit von *Hantzsch*[3]), der den Satz aufstellte: „Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Jonen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so ist dieselbe eine Pseudosäure", d. h. die Wasserstoffverbindungen

[1]) Ber. XX. 2800 [1887] und Ber. XXI. 1754 [1888].

[2]) Sammlung chem. und chem. techn. Vorträge Bd. II 235 [1898].

[3]) Ber. XXXII. 578 [1899].

und ihre Jonen oder Salze haben verschiedene Formeln. Nun hat *W. Wislicenus*[1]) früher gezeigt, dass auf die Konstitution der tautomeren Substanzen in Lösung die Art des Lösungsmittels einen Einfluss ausübt, indem in der Gruppe der β-Ketoverbindungen die stark dissoziierenden Lösungsmittel, wie die Alkohole, die Keto- bezw. Aldoform begünstigen, die übrigen in höherem oder geringerem Masse die Enolform.[2]) Es liess sich der Beweis dafür an einer a. a. O. beschriebenen Methode mit Hülfe der Eisenchloridreaktion erbringen. Die Eisenchloridreaktion ist eine Eigenschaft der Enolformen und tritt intensiver in den nicht dissoziierenden Lösungsmitteln, Benzol etc. auf, als in den alkoholischen. Derselbe Einfluss des Lösungsmittels auf die Konstitution einer gelösten tautomeren Substanz musste sich nun direkt ohne Zuhülfenahme der Eisenchloridreaktion nachweisen lassen, wenn eine der beiden Formen gefärbt und die andere farblos oder mindestens schwächer gefärbt ist. Umgekehrt musste aus der Farbe der Lösung in solchen Fällen ein Schluss auf die Konstitution der gelösten Substanz sich ziehen lassen. Die Abstufungen der Farbenintensität mussten in einer quantitativen Beziehung zu den Mengenverhältnissen der beiden (gefärbten bezw. ungefärbten) Formen in dem schliesslich erreichten Gleichgewichtszustande stehen. Sehr bequem lässt sich dies bei den von *Hantzsch* und seinen Schülern untersuchten Gruppen der Nitro- und Aldehydphenole[3]) verfolgen, bei denen die Wasserstoffverbindungen farblos, die Jonen und Salze gefärbt sind; dass sich aber auch bei Substanzen, bei denen derartige Farbenunterschiede nicht beobachtet worden sind, solche Beziehungen feststellen lassen, soll in der vorliegenden

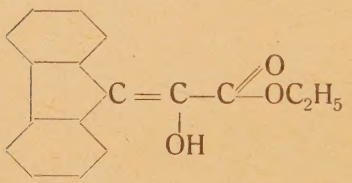
[1]) Ann. d. Chemie 291 S. 176 [1896].
[2]) Ber. XXXII. 2837 [1899].
[3]) Pretorius Dissert. Würzburg [1902].

Arbeit nachgewiesen werden. Und zwar an dem Beispiel des intensiv gelb gefärbten Fluorenoxalsäureaethers, der von *W. Wislicenus* und *Densch* [1]) dargestellt und näher beschrieben worden ist. Der Fall liegt allerdings komplizierter und kann nur durch Heranziehung von Analogiebeziehungen erledigt werden, wobei die Lücken in der vorhandenen Literatur durch besondere Versuche ausgefüllt werden mussten.

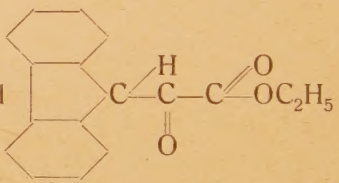
[1]) Ber. XXXIII 771 [1900] und Ber. XXXV 759 [1902].

Allgemeiner Teil.

Für den Fluorenoxalester kommen folgende Formeln in Betracht:



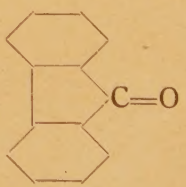
Enolform



Ketoform.

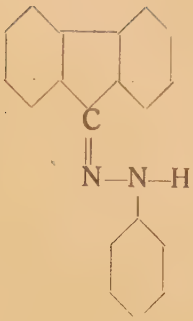
Von diesen beiden Formen ist die Enolform gefärbt oder wenigstens sicher stärker gefärbt, als die Ketoform. Die Ketoform ist aber höchst wahrscheinlich farblos. Das ergiebt sich aus der Betrachtung der bisher bekannten Derivate des Fluorens, die in folgender Tabelle zusammengefasst sind.

I. Gefärbte Fluorenderivate von sicher bekannter Konstitution.

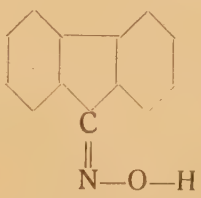
1. Fluorenon,[1]) stark gelb gefärbt 

[1]) Beilstein III 240.

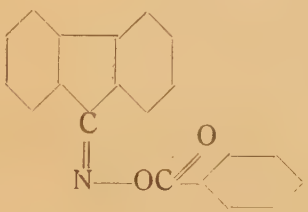
Phenylhydrazon von Fluorenon,[1]) schöne, gelbe Krystallnadeln



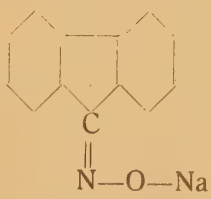
Oxim von Fluorenon,[2]) salzsaures Salz bildet kleine orangegelbe Nädelchen



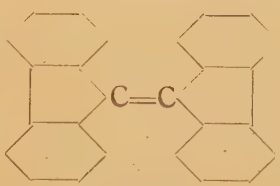
Benzoylester des Fluorenoxims,[2]) lange, schmale, gelbe Prismen



Natriumverbindung des Oxims,[2]) hellgelbe, längliche Blättchen



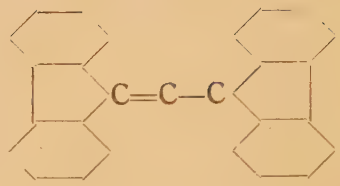
2. Dibiphenylenaethen,[3]) rote Krystalle



---

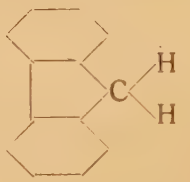
[1]) M. XVI 808 [1895] Goldschmiedt und Schranzhofer.
[2]) Ann. d. Chemie 252 S. 36 [1889] Wegerhoff.
[3]) Ber. XXV 3146 [1892] C. Graebe.

3. Methenylbisfluoren,[1]) rote Nädelchen.

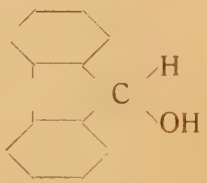


II. Ungefärbte Fluorenderivate von sicher bekannter Konstitution:

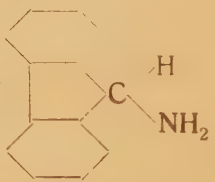
1. Fluoren,[2]) weisse Blättchen



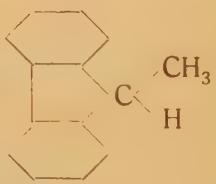
2. Fluorenalkohol,[3]) weisse Blättchen



3. Fluorenamin,[4]) das salzsaure Salz lange, farblose Nadeln

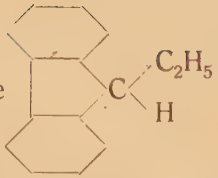


4. Methylfluoren,[5]) farblose Prismen

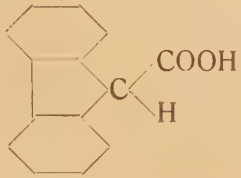


[1]) Ber. XXXV 765 [1902] W. Wislicenus und Densch.
[2]) Beilstein II 244.
[3]) Ber. XXIX 229 [1896] Kerp. Babrier; Beilst. II 1081.
[4]) Ann. d. Chemie 252 S. 37 [1889] Wegerdoff.
[5]) Ber. XXXV I. 762 [1902] W. Wislicenus und Densch.

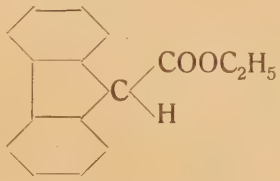
5. Aethylfluoren,[1]) farblose Krystalle



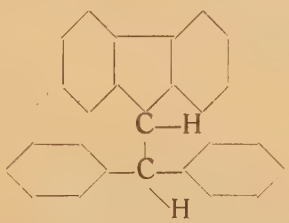
6. Fluorencarbonsäure,[2]) kleine weisse Krystalle



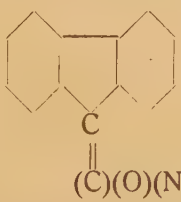
7. Fluorencarbonsäure-aethylester,[3]) kleine, harte Krystalle



8. Biphenylendiphenyl-aethan,[4])[5])
   a) weisse Krystalle
   b) weisse Nadeln.



Aus dieser Zusammenstellung geht schon hervor, dass die Atomgruppe, deren wesentliches Merkmal eine doppelte

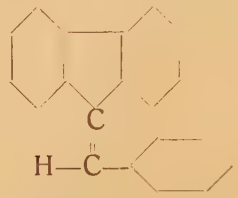


[1]) Ber. XXXV I. 763 [1902] W. Wislicenus und Densch.
[2]) Ber. X 536 [1877] Friedländer.
[3]) Ber. X 536 [1877] Friedländer.
[4]) Ber. XXIX 75 [1896] V. Kaufmann.
[5]) Ber. XXIX. 739 [1896] Klinger und Lonnes.

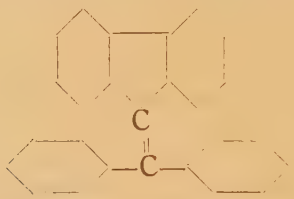
Bindung an dem Methenkohlenwasserstoff ist, Färbung bedingt. Wir können erwarten, dass alle Substanzen mit dieser Gruppe gefärbt, alle ohne diese aber farblos sind, letzteres selbstverständlich nur dann, wenn keine andern chromophoren Gruppen ausserdem vorhanden sind.

Eine Ausnahme scheinen zu bilden

a) das Benzalfluoren,[1]) glänzende weisse Blättchen



b) das Biphenylendiphenylaethen,[2])



die in farblosen Krystallen krystallisieren, aber in Lösung und geschmolzen gelb sind. Hier lässt sich der Einfluss der Phenylgruppe wieder erkennen, von der bereits *Thiele*[3]) festgestellt hat, dass sie den chromophoren Charakter der Fulvene merklich verringert.

III. Derivate des Fluorenoxalaethers.

Von den Derivaten des Fluorenoxalsäureaethylesters sind die einen gelb, die andern farblos. Zu den gelben Verbindungen gehört

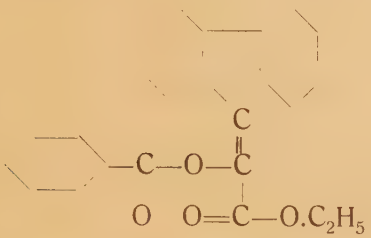
---

[1]) Ber. XXXIII 852 [1900].

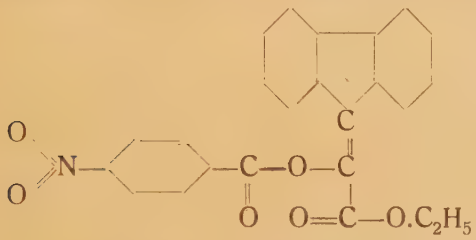
[2]) Ber. XXIX 75 [1896] V. Kaufmann und 739, 2157 Klinger und Lonnes.

[3]) Ber. XXXIII 1 668 [1900].

1. der O-Benzoylfluorenoxalester,[1]) gelbe Nadeln

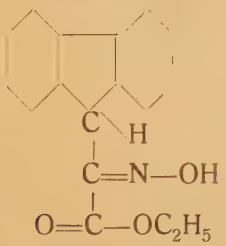


2. der p.O-Nitrobenzoylfluorenoxalester,[2]) gelbe Nadeln,



die mit ziemlicher Sicherheit als Abkömmlinge der Enolform betrachtet werden müssen. Farblos dagegen ist

1. das Oxim des Fluorenoxalaethers,[3]) weisse Krystalle

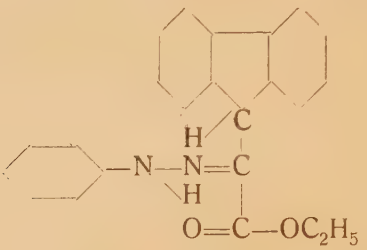


[1]) Ber. XXXV 1. 765 [1902] Wislicenus und Densch.

[2]) Anm. Da die gelbe Farbe dieser Substanzen, wie in dieser Abhandlung gezeigt werden wird, auf einer Absorption beruht, die sich vom violetten Ende des Spektrums nach dem grünen erstreckt, so könnte die Farblosigkeit dieser Substanzen nur eine relative sein, indem sie ihre Absorption auf den ultravioletten Teil des Spektrums beschränken.

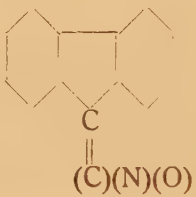
[3]) Ber. XXXV 1. 763 [1902] W. Wislicenus und Densch.

2. das Phenylhydrazon des Fluorenoxalaethers,[1])

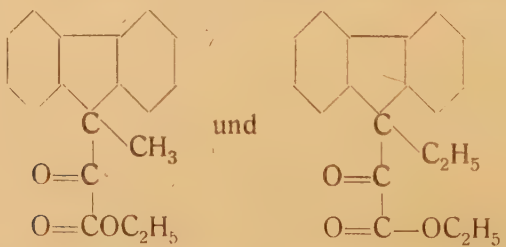


da beide Abkömmlinge der Ketoform sind.

Diese Tatsachen zeigen, dass auch in der Gruppe der Fluorenoxalsäure diejenige Form, welche die chromophore Gruppe enthält, also die Enolform, gelb ist, die Ketoform farblos.



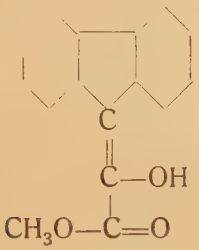
Scheinbare Ausnahmen bilden hierbei allerdings der Methyl- und Aethylfluorenoxalester,[2]) gelbe Öle.



Nun ist es leicht möglich, dass solche Öle, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden müssen, nicht

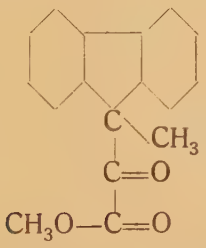
[1]) Ber. XXXIII 772 [1900] W. Wislicenus.
[2]) Ber. XXXV 1. 763 [1902] W. Wislicenus und Densch.

ganz rein sind, und dass die gelbe Farbe von den Verunreinigungen herrührt; auch könnten in denselben in kleineren Mengen Methyl- und Aethylaether der Enolform vorhanden sein, die gelb sein müssen und sich durch Destillation voraussichtlich kaum werden entfernen lassen. Aus diesem Grunde wurde der Fluorenoxalsäuremethylester,



intensiv gelbe Nadeln, dargestellt und methyliert.

Die Hoffnung, ein krystallisierendes Derivat zu erhalten und dies dann besser reinigen zu können, hat sich erfüllt.



Der Methylfluorenoxalsäuremethylester bildet rein weisse Kryställchen, deren Lösung farblos ist.

Für die tautomeren Substanzen dieser Gruppe, die Fluorenoxalsäure selbst, ihr Methyl- und Aethylester, die sowohl in der Keto- als auch in der Enolform vorkommen könnten, darf man mithin die Farbe als entscheidend für die Konstitution betrachten. Alle drei sind im reinsten krystallisierten Zustand intensiv gelb. Sie stellen also die

Enolform dar, oder sie müssen wenigstens die Enolform in überwiegender Menge enthalten, wenn man für krystallisierte Substanzen die Möglichkeit eines Gleichgewichts zulassen will. Übrigens zeigen sie auch alle drei direkt nach der Lösung in Alkohol die Eisenchloridreaktion, jedoch ist diese vergänglich und verschwindet nach wenigen Sekunden.

Die Farbe des Fluorenoxalaethers in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wenn die dargelegten Ansichten über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution beim Fluorenoxalester richtig sind, und wenn diese Konstitution, wie bei andern Ketosäureestern, von der Art des Lösungsmittels beeinflusst wird, so müssen alkoholische Lösungen, weil sie mehr Ketoform enthalten, blasser gefärbt sein, als z. B. eine Benzollösung. Dieser Nachweis hat sich colorimetrisch auch erbringen lassen. Der Unterschied einer $\frac{n}{10}$ Lösung in Alkohol und Benzol ist sogar auffallend gross. Die Schichthöhen, die gleich starke Färbung zeigen, stehen zu einander in dem Verhältnis von 1 (für alkoholische Lösung) zu 0,3—0,4, (für Benzollösung.) [1]) Sowie man aber die Lösungen so mischt, dass man zur alkoholischen Lösung das gleiche Volumen Benzol und zur benzolischen das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt, sodass also die gleichen Mengen des Esters in dem gleichen Alkohol - Benzolgemisch gelöst sind, so verschwinden die Unterschiede sofort.[2]) Dies ist insofern auffallend, als sonst die Wirkung solcher Mischungen eine langsamere ist. Die Gleichheit der Färbung stellt sich

[1]) Tabelle 2.
[2]) Tabelle 3.

z. B. bei den colorimetrischen Messungen mit Hilfe der Eisenchloridreaktion im Falle des Formylphenylessigaethers erst einige Zeit nach der Mischung der Lösungsmittel ein. Der Fluorenoxalsäuremethylester zeigt zwischen Alkohol- und Benzollösung ein ganz ähnliches Verhältnis wie der Aethylester nämlich 1 : 0,31. [1])

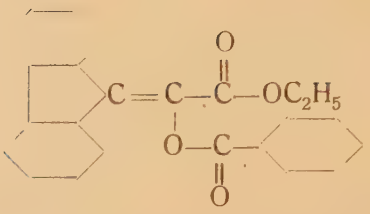
Ein Vergleich der $\frac{n}{10}$ Lösungen von Fluorenoxalsäure-aethyl- und Methylester in Alkohol zeigt eine geringe Verschiedenheit (1 : 1,1)[2]). Die Bestimmung ist nur in einer Serie von Messungen ausgeführt worden; sie scheint zu zeigen, dass der Methylester etwas mehr Ketoform im Gleichgewichtszustande enthält als der Aethylester.

Es liegt nahe, solche colorimetrischen Messungen zu benutzen, um die wirkliche Menge von Keto- und Enolform zu bestimmen. Es würde dies um so interessanter sein, als man hiebei über die Gleichgewichte und über die Umwandlungsgeschwindigkeiten genaue quantitative Angaben erhalten könnte. Das geht aber nicht an, weil keine der beiden Formen, weder die gelbe Enol noch die farblose Ketoform in vollständig reinem Zustand isolierbar sind, und weil offenbar in allen gelben Lösungen beide Formen enthalten sind. Eine annähernde Bestimmung, deren Genauigkeit allerdings davon abhängt, ob die notwendig zu machenden, aber nicht zu beweisenden Voraussetzungen richtig sind, wurde auf zwei Wegen zu erreichen gesucht.

Im ersten Falle wurde der O-Benzoylfluorenoxalester als Vergleichsobjekt herangezogen. Er leitet sich von der

---

[1]) Tabelle 4.
[2]) Tabelle 6.



Enolform ab, ist ein gelb gefärbter, krystallisierter Körper, und kann sich nicht ohne weiteres in Lösungen in eine isomere Form umwandeln. Colorimetrische Messungen zeigen denn auch, dass die alkoholische und Benzollösung keine verschiedene Farbenintensität aufweisen.[1]) Die Schwerlöslichkeit des Körpers in Alkohol zwang dazu, $\frac{n}{200}$ Lösungen herzustellen, doch sind dieselben so stark gefärbt, dass sich die Messungen noch sehr gut ausführen lassen. Es wurden nun $\frac{n}{10}$ Lösungen von Fluorenoxalester und O-Benzoylfluorenoxalester in Benzol mit einander verglichen. Dabei zeigte sich die Lösung des letzteren sehr viel intensiver gefärbt (Verhältnis 1 : 0,42).[2]) Die Benzoylverbindung ist also intensiver gefärbt; der Unterschied ist aber nicht so gross, wie im zweiten Falle. Es ist anzunehmen, dass die intensivere Farbe der Benzoylverbindung daher rührt, dass sie ein Abkömmling der Enolform ist, doch hat wohl der Eintritt von Benzoyl an Stelle von Wasserstoff wieder eine Abschwächung der Farbenintensität zur Folge.

Im zweiten Falle wurde die Natriumverbindung des Fluorenoxalesters benutzt, von der man ebenfalls annehmen kann, dass sie nur in der Enolform vorkommt. Um ihre hydrolytische Dissoziation möglichst zurückzudrängen, wurde überschüssige Natronlauge hinzugefügt, und $\frac{n}{20}$

[1]) Tabelle 7.
[2]) Tabelle 8.

Lösungen des freien Esters und seiner Natriumverbindung in wässrig-alkoholischer Lösung untersucht. Die hiebei zu machende Vorausetzung ist wohl ebenfalls nur annähernd richtig; sie besteht in der Annahme, dass eine gefärbte echte Säure und ihr Natriumsalz in gleich-molekularer Lösung gleiche Farbenintensität aufweisen. Das gefundene Verhältnis ist 1 : 0,04.[1]) Das würde aussagen, dass in einer $\frac{n}{20}$ wässrig-alkoholischen Lösung des Fluorenoxalsäureaethers nur noch 4% in der Enolform erhalten geblieben sind. Diese Zahl darf natürlich nicht anders als eine rohe Annäherung aufgefasst werden.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption.

Die letzt erwähnten Messungen wurden auch noch aus einem andern Grunde angestellt, um nämlich von einem durch *Aug. Kundt*[2]) festgestellten Einfluss der Art des Lösungsmittels auf die Farbenintensität näheren Aufschluss zu erlangen. Es möge noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Unterschiede zwischen Fluorenoxalaether einerseits und Benzoylfluorenoxalaether bezw. Natriumfluorenoxalaether andererseits, in einem und demselben Lösungsmittel oder Lösungsgemisch hervorgetreten sind. Bei den andern colorimetrischen Messungen aber, bei denen alkoholische und benzolische Lösungen derselben Substanz, z. B. des Fluorenoxalsäureaethers, verglichen wurden, muss auch der von *Aug. Kundt* beobachtete Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Das Resultat jener Versuche hat der Verfasser in folgendem Satz ausgesprochen: a. a. O. S. 53:

---

[1]) Tabelle 9.

[2]) Poggendorf Annalen der Physik u. Chemie, Jubelband S. 615 [1874] u. Wiedem. Annalen N. F. IV. S. 34 [1878]

„Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem roten Ende des Spektrums näher als bei Benutzung des zweiten.“ Da nun Benzol ein grösseres Brechungs und Dispersionsvermögen hat als Alkohol, so sind ganz allgemein die Absorptionsstreifen der Benzollösung nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben.

Beim Fluorenoxalsäureaether und den in dieser Arbeit erwähnten Fluorenderivaten zeigt das Absorptionsspektrum keine Streifen, sondern eine Auslöschung vom violetten Ende des Spektrums her. Wenn man von ein und derselben Lösung verschieden dicke Schichten beobachtet, so findet man, dass bei der dickeren Schicht das Auslöschungsgebiet sich weiter nach dem roten Ende hin ausdehnt. Dies wurde übrigens an einer $\frac{n}{50}$ Fluorenoxalsäureaethylesterlösung in Benzol noch besonders festgestellt.[1]) Bei einer 4fachen Dicke der Schicht verschob sich das Auslöschungsgebiet um 336 100 Milliontel mm der Wellenlänge. Es entspricht dieser Effekt einer stärkeren Absorption bezw. Farbenintensität. Dem entsprechend muss auch eine höhere Konzentration an färbender Enolform das Auslöschungsgebiet nach dem roten Ende des Spektrums verschieben. Benzollösungen werden daher im Vergleich zu Alkohollösungen intensiver gefärbt sein, entweder vermöge einer höheren Konzentration an färbender Enolform oder infolge des höheren Brechungs- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels.

Hierdurch kann es nun zweifelhaft werden, ob die beobachtete intensivere Färbung der Benzollösung, wie es

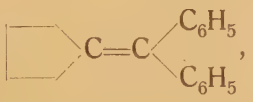
[1]) Tabelle 11.

in dieser Arbeit bisher geschehen ist, überhaupt der höheren Konzentration an Enolform in Rechnung zu setzen ist, oder lediglich diesem von *Kundt* untersuchten Effekt. Dass er aber gerade in der Gruppe des Fluorenoxalsäure-aethers und seiner Derivate vernachlässigt werden darf, zeigt die Tabelle 7, nach der der Benzoylfluorenoxalaether in Benzol und Alkohol gleichstark gefärbt ist. Ob hier wirklich eine Ausnahme vom *Kundt*'schen Effekt vorliegt, müssten freilich genauere physikalische Untersuchungen zeigen. Übrigens sind die Beobachtungen von *Kundt* an recht komplizierten Farbstoffen, solchen, welche Absorptions-streifen zeigen, gemacht worden, und es ist gar nicht ausgeschlossen, dass auch hier noch chemische Veränderungen in den verschiedenen Lösungsmitteln ihren Einfluss ausübten. Vielleicht würden sich hierdurch die mancherlei Unregelmässigkeiten erklären lassen.

Um hierüber noch etwas mehr Klarheit zu erhalten, wurden colorimetrische Messungen an den Lösungen farbiger Kohlenwasserstoffe ausgeführt, bei denen tautomere Umlagerungen ihrer Konstitution nach entweder ausgeschlossen sind, oder bei denen wenigstens solche bisher nicht angenommen werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind:

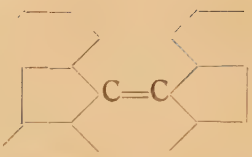
Methylphenylfulven[1])

Diphenylfulven[2])

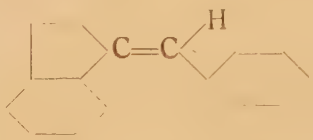


[1]) Ber. XXXIII. 672 [1900] J. Thiele
[2]) Ber. XXXIII. 672 [1900] J. Thiele.

Dibiphenylenaethen[1])



Benzylidenfluoren[2])



Bei allen diesen Kohlenwasserstoffen zeigt sich nun das Resultat, dass die Benzollösungen stärker gefärbt sind, wie die Alkohollösungen,[3]) und ebenso, dass bei der Mischung von Benzol zur alkoholischen und von Alkohol zur benzolischen Lösung die Farbenunterschiede verschwinden,[4]) also genau dasselbe, was bei dem Fluorenoxalsäureaether[5]) beobachtet worden ist. Bei einigen derselben wurde auch die Verschiebung des Auslöschungsgebietes im Absorptionsspektrum in der gleichen Weise beobachtet,[6]) wie dort.[7]) Hier ist man für die Erklärung nun tatsächlich auf den *Kundt*'schen Effekt angewiesen, da, mit Ausnahme des Methylphenylfulvens, das eine tautomere Nebenform besitzen kann, bei keinem dieser Kohlenwasserstoffe Umlagerungen eintreten können.

Bei dieser etwas komplizierten Lage ist es von Interesse, dass beim Fluorenoxalsäuremethylester die Umwandlung

---

[1]) Ber. XXXIII. 852 [1900] J. Thiele.
[2]) Ber. XXV 3146 [1892] Graebe.
[3]) Tabelle 13, 15.
[4]) Tabelle 14, 16.
[5]) Tabelle 2 und 3; 4 und 5.
[6]) Tabelle 17.
[7]) Tabelle 12.

in eine ungefärbte (Keto) Form in etwas direkterer Weise nachgewiesen worden ist. Wenn man Fluorenoxalsäuremethylester in so viel Methylalkohol löst, dass bei gewöhnlicher Temperatur nichts mehr auskrystallisiert und diese Lösung längere Zeit auf 0° abkühlt, dann scheidet sich eine weisse Krystallkruste ab, in der häufig Zwillingsbildungen beobachtet werden können. Diese Substanz enthält Krystallmethylalkohol. Beim Stehen an der Luft wird sie unter Gewichtsabnahme langsam wieder gelblich, etwas rascher im Exsiccator über Schwefelsäure. Beim Erwärmen zeigt sie bei der Temperatur 93—95° vorübergehendes Schmelzen unter Blasenbildung und intensiver Gelbfärbung, worauf dann bei weiterem Erhitzen auf 115°, dem Schmelzpunkt des gewöhnlichen Fluorenoxalsäuremethylesters, nochmalige Verflüssigung eintritt.

Beim Zusammenkrystallisieren einer Substanz mit ihrem Lösungsmittel tritt nicht selten eine Farbenänderung ein, und man könnte vermuten, dass der gelbe Fluorenoxalmethylester plus Methylalkohol farblose Krystalle liefert. Dass aber diese farblosen Methylalkohol haltigen Krystalle nicht zu der gelben (Enol) Form des Esters gehören, sondern die Ketoform darstellen, geht ganz deutlich daraus hervor, dass wenn man die farblosen Krystalle rasch in Aethylalkohol löst, bei Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung auftritt, sondern erst, wenn die Lösung einige Zeit gestanden ist und sich dabei gelb gefärbt hat. Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, dass bei dem Fluorenoxalester neben der gelben Enol- eine farblose Ketoform vorkommt.

Experimenteller Teil.

Der Einfluss des Lösungsmittels wurde auf zweierlei Weise bestimmt.

1. Durch Vergleichung der Farbenintensitäten gleichmolekularer Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln und zu verschiedenen Zeiten (Colorimetrische Messungen).

2. In manchen Fällen noch durch Vergleichung der Verschiebung der Absorptionsspektren in den verschiedenen Lösungsmitteln im Laufe einer bestimmten Zeit (Spektroskopische Messungen).

Colorimetrische Messung.

Zu den colorimetrischen Messungen wurde das Colorimeter von *Duboscq* benützt. Es wurde daran noch besonders festgestellt, dass es für gelb gefärbte Lösungen keinen in Betracht kommenden Unterschied ausmacht, ob die Lösung auf der rechten oder linken Seite steht.[1]) In den von mir gewählten Zahlen ist also die erste Dezimale sicher nicht von Fehlern des Instrumentes beeinflusst. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass die zu vergleichenden Lösungen durch tiefes oder minder tiefes Eintauchen des Glaskörpers auf gleiche Farbenintensität eingestellt wurden, worauf dann an der Teilung die Schicht-

[1]) Tabelle 1.

höhen abgelesen wurden. Die die relativen Schichthöhen angebenden Zahlen sind mithin umgekehrt proportional der Farbenintensität und daher auch umgekehrt proportional der Konzentration an färbender Substanz. In diesem Sinne wird ja auch das Colorimeter zu quantitativen Bestimmungen benutzt. Um die Einstellungsfehler auszuschalten, wurde immer eine grössere Anzahl von Ablesungen bei verschiedenen Schichthöhen gemacht, aus dieser jedesmal das Verhältnis der Schichthöhen der gleich starken Farbenintensität berechnet, und aus dieser Verhältniszahl das Mittel genommen. Auf diese Weise konnten die Verhältniszahlen für die erste Dezimale mit Sicherheit bestimmt werden. Etwaige Verdünnungsfehler liessen sich in vielen Fällen kontrollieren, indem nach der Ablesung durch passende Zumischung von Lösungsmitteln die Vergleichsflüssigkeiten in Bezug auf das Lösungsmittel gleich gemacht wurden. Wenn z. B. eine alkoholische Lösung mit einer benzolischen verglichen wurde, so wurden nach der Messung zur alkoholischen Benzol und zur benzolischen Alkohol in gleichen Mengen hinzugefügt, worauf dann Gleichheit der Färbung eintrat. Die Tabellen 3 und 5 zeigen das Nähere. Untersucht wurden folgende Fälle:

1. Fluorenoxalsäureaethylester $\frac{n}{10}$ Alkohol- und $\frac{n}{10}$ Benzollösung, Tabelle 2, und die Mischung, Tabelle 3.

2. Fluorenoxalsäuremethylester $\frac{n}{10}$ Alkohol- und Benzollösung, Tabelle 4, und ihre Mischung, Tabelle 5.

3. Vergleich von Fluorenoxalsäureaethylester und Fluorenoxalsäuremethylester in Alkohol, Tabelle 6.

4. Benzoylfluorenoxalester in Alkohol und Benzol, Tabelle 7.

5. Vergleich zwischen Fluorenoxalester und O-Benzoylfluorenoxalester in Alkohol, Tabelle 9 und Benzol, Tabelle 8.

6. Methylphenylfulven, Alkohollösung und Benzollösung, Tabelle 13.

7. Mischung dieser Alkohollösung mit Benzol und der Benzollösung mit Alkohol, Tabelle 14.

8. Diphenylfulven, Alkohollösung und Benzollösung, Tabelle 15.

9. Mischung der Alkohollösung mit Benzol und der Benzollösung mit Alkohol, Tabelle 16.

Absorption.

Die Absorption wurde mit einem Spektralapparat mit Doppelspalt beobachtet. Da es sich in allen untersuchten Fällen um eine kontinuierliche Absorption handelte, bei der die Auslöschung sich vom violetten Teil des Spektrums mehr oder weniger weit nach dem roten Ende hin erstreckte, so liess sich eine Verschiebung nicht in der Weise bestimmen, wie das bei den Absorptionsstreifen geschieht. Es wurde nun so verfahren, dass einmal diejenige Wellenlänge bestimmt wurde, bei der eben eine beginnende Absorption durch den Vergleich mit dem gewöhnlichen Spektrum bemerkbar wurde und zweitens diejenige Wellenlänge, bei der die Absorption vollständig erschien. Aus diesen beiden Zahlen wurde dann das Mittel genommen. Man kann auf diese Weise leicht feststellen, erstens, dass in ein und demselben Lösungsmittel die höhere Konzentration an färbender Substanz einer Vergrösserung dieser Zahl, also einer Verschiebung dieser Absorption nach dem roten Ende des Spektrums hin, entspricht und zweitens, dass in benzolischen Lösungen, gegenüber den alkoholischen, das gleiche Verhältnis herrscht. Quantitativ genauere Messungen würden sich durch Anwendung

eines Spektrophotometers und Bestimmung des Extinktionskoëfficienten machen lassen. Es stand mir ein solches Instrument nicht zur Verfügung.

Untersucht wurden folgende Fälle:

1. Fluorenoxalsäureaethylester,
   a) Alkohollösung und Benzollösung bei gleichen Verhältnissen, in 2 Versuchen, Tabelle 12
   b) Benzollösungen von verschiedener Schichtdicke, Tabelle 11.
2. Benzylidenfluoren,

Alkohollösung und Benzollösung, Tabelle 17.

I. Fluorenoxalsäureaethylester.

$C=C-C=O$ $M = 266.$

$OH\ O-C_2H_5.$

Fluorenoxalester wurde zuerst nach der Angabe von *Densch* [1]) dargestellt. Die Ausbeute steigert sich, wenn man in folgender Weise arbeitet. Zu der Natriumaethylatlösung wird eine Mischung der aetherischen Fluorenlösung mit der berechneten Menge Oxalester zugegeben. Die Reaktionsmasse ist dann vollkommen klar und scheidet erst nach und nach wenig einer rotgelb gefärbten Masse ab. Der weitaus grösste Teil der entstandenen Natriumverbindung bleibt auch nach 24 stündigem Stehen gelöst. Hierauf wird das Reaktionsgemisch, wie *Densch* angibt, mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, dann die gelbe Lösung angesäuert und ausgeaethert. Der aetherische Rückstand ist ölig und erstarrt langsam. Zur Reinigung wird der Ester in etwas mehr als der halben Menge warmem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und noch warm mit dem

[1]) Ber. XXXV 759 [1902].

2-4 fachen Volumen Petrolaether versetzt. Er krystallisiert dann in glänzenden, gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 74—76° aus.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren [1]) zeigt sich, dass in den ersten Tagen in der Benzollösung ein Zurückweichen des Absorptionsgebietes nach Blau hin erfolgt; dass aber von vornherein in der alkoholischen Lösung die Absorption noch beträchtlich mehr nach Blau verschoben ist, als in Benzol. Dies würde bedeuten, dass in Alkohol sich sofort ein bestimmter Teil in Ketoform umwandelt, in Benzol eine Umwandlung aber nur langsam und in sehr untergeordnetem Masse erfolgt. Die Differenz zwischen der Benzol und Alkohollösung ist vom 4. Tage an 246 und 282 100 Milliontel mm der Wellenlänge.

Die colorimetrischen Bestimmungen gehen ganz parallel.[2]) Von vorneherein besteht ein grosser Unterschied zwischen Alkohol und Benzollösung in dem Sinne, dass die Alkohollösung schwächer gefärbt ist, also weniger Enolform enthält. Der Unterschied scheint sich nach den ersten Tagen etwas zu verkleinern, wohl, wie oben, dadurch, dass in der Benzollösung eine langsam verlaufende, aber lange nicht den Betrag wie in Alkohol erreichende Umwandlung von Enol- in Ketoform stattfindet. Von besonderem Interesse ist hiebei der merkliche Einfluss der Zeit. Das lässt auf chemische Umwandlung schliessen.

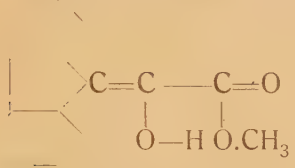
Während das Verhältnis gleich intensiv gefärbter Schichten im Anfang 1 : 0,29 ist, wird es vom 3.—4. Tage an 1 : 0,37.[3])

Die Mischungen der Benzollösung mit Alkohol und der Alkohollösung mit Benzol, zeigen an, dass kein Lösungs-

[1]) Tabelle 12.
[2]) Tabelle 2 und 3.
[3]) Tabelle 2.

fehler vorgelegen ist[1]) und gaben das erwartete Resultat, d. h. die beiden Mischungen waren gleichstark gefärbt.

II. Fluorenoxalsäuremethylester.



M=252

Da der Aethylester leicht durch etwas zu hohes Erwärmen beim Lösen in Benzol, zum Zwecke der Reinigung, sich in ein nur schwer und nur teilweise krystallisierendes Öl verwandelte, suchte ich den Methylester darzustellen. Wie erwartet worden war, war er auch beständiger und leichter in krystallisierendem Zustande darzustellen. Man verfährt dabei wie folgt:

30 gr Fluoren und 21,3 gr (1 Mol.) Oxalsäuremethylester werden in absolutem, über Natrium destilliertem Aether gelöst und auf einmal zu einer Lösung von 4,2 gr Natrium (1 Mol.) in der 20 fachen Menge absolutem, über Natrium destilliertem Methylalkohol gegeben. Die Reaktionsmasse nimmt langsam eine rotgelbe Farbe an. Am Boden setzt sich eine rotgelbe, schleimige Masse ab. Nach 12—15 stündigem Stehen wird mit Wasser und stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, und der alkalische Auszug in verdünnte Schwefelsäure laufen lassen. Dabei scheidet sich der Methylester in schwefelgelben, schuppenähnlichen Massen ab, die abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert werden. Durch 3 maliges Krystallisieren aus Benzol ist der Ester analysenrein. Er

[1]) Tabelle 3.

krystallisiert in langen, glänzenden, intensiv gelben, nadelförmigen Prismen aus, die bei 117,5° schmelzen.

Analyse der 3 mal aus Benzol umkrystallisierten gelben Krystalle.

Abgew. 0,2113 gr gef. CO_2 = 0,5906 gr, H_2O = 0,0932 gr;
gefund.: C = 76,2% H = 4,9%
berech.: C = 76,2% H = 4,8%. für $C_{16}H_{12}O_3$

Als Ausbeute erhält man im Mittel etwa soviel Ester als angewandtes Fluoren. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Reaktionsgemisch nicht länger als 24 Stunden stehen zu lassen. Der Fluorenoxalsäuremethylester ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin und Petrolaether. Merkwürdiger Weise krystallisiert der Ester aus Benzol ziemlich rasch, wenn auch nicht vollständig aus, während er aus Aethyl- und Methylalkohol nur sehr langsam wieder herauskommt.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet er sich vom Aethylester vor allem dadurch, dass er in Alkohol und Benzol etwa in gleichem Verhältnis löslich ist, während jener sich ausserordentlich leicht in Benzol, in Alkohol jedoch weniger leicht löst. Ebenso verhält er sich gegen konzentrierte Schwefelsäure anders. Der Aethylester wird bei Berührung mit ihr sehr rasch in ein schwarzes Harz verwandelt, der Methylester bleibt dagegen tagelang unangegriffen.

Mit Eisenchlorid gibt er in alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung, die aber nach wenigen Sekunden schwächer wird und nach kurzer Zeit ganz verschwindet. Um zu untersuchen, ob das Eisenchlorid oder der Alkohol das rasche Verschwinden der Färbung bewirkt, wurde folgendermassen verfahren: Eine bestimmte Menge Ester wurde in einer bestimmten Menge Alkohol gelöst und dann

eine Stunde lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde eine gleichgrosse Menge Ester mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Hierauf wurde zur alten und neuen Lösung gleichviel Eisenchlorid zugegeben. Die entstandenen Färbungen waren jedoch gleich stark und verhielten sich auch im Weiteren vollkommen gleich. Die Farbe verblasste und verschwand bei beiden gleich rasch. Wenn man bei diesem Versuch die freiwerdende Salzsäure durch Natriumacetat neutralisierte, konnte die Färbung länger erhalten werden; es scheint daher die Salzsäure die Eisenfärbung zu zerstören.

Eigentümlich ist das Verhalten gegen Kupferacetatlösung: Wenn man die methylalkoholische Lösung des Esters mit Kupferacetat versetzt, so entsteht zuerst eine gelbbraune Masse, die man durch Aether ausziehen kann. Lässt man jedoch dieses gebildete Kupfersalz einige Minuten ohne Aether stehen, so beginnt die Reaktionsmasse schwarz zu werden. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Kupferspiegel an den Gefässwänden und der Flüssigkeitsoberfläche ab. Aus der Flüssigkeit kann man dann mit Aether eine gelbe Masse ausziehen, die beim Verdunsten des Aethers in grösseren gelblich gefärbten Krystallen erstarrt. Sie enthalten kein Kupfer und zeigen den Schmelzpunkt ca. 100°. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Krystallisiert man den Fluorenoxalsäuremethylester aus Methylalkohol um, so krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur die gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 117° aus. Kühlt man die gelb bleibende Mutterlauge dieser Krystalle in Eiswasser längere Zeit, so folgen farblose Krystallkrusten, die unter der Lupe die Form von gut ausgebildeten Pyramiden zeigen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr fingen sie bei 80° an, sich gelb zu färben, schmolzen bei 93—95° unter Blasenbildung zu einer gelben Flüssig-

keit, wurden sofort wieder fest, gelb und schmolzen dann bei dem Schmelzpunkt des gelben Esters.

Manchmal erhält man auch Gemische von weissen und gelben Krystallen, die man durch kalten Methylalkohol einigermassen trennen kann, in dem die gelben Krystalle viel leichter löslich sind. Zur Darstellung der weissen Substanz verfährt man am besten, wie folgt: Man löst gelbe Krystalle bei gelinder Wärme in soviel Methylalkohol, dass sich beim Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur keine Ausscheidung zeigt. Dann lässt man die Lösung bei 0^0 etwa 10—20 Stunden stehen. Es beginnen sich allmählich weisse, gut ausgebildete Krystalle abzuscheiden, die sich noch etwa 3 Tage lang langsam vermehren. Hierauf scheint die Abscheidung beendigt zu sein. Man kann sie durch Einstellen der Lösung in Kältemischung etwas beschleunigen. Die Mutterlauge bleibt bei dem ganzen Prozess gelb gefärbt.

Die weissen Krystalle zeigen in verschiedener Beziehung ein anderes Verhalten wie die gelben. Ihre alkoholische Lösung ist farblos, wird aber nach kurzer Zeit gelblich. Die Gelbfärbung wird durch Erwärmung beschleunigt.

Mit Kupferacetat versetzte alkoholische Lösung der weissen Krystalle ist anfangs unverändert blau, nimmt aber in weniger als eine Minute die grüne Farbe der mit Kupferacetat versetzten Lösung der gelben Krystalle an.

Beim erstmaligen Schmelzen der weissen Krystalle findet ein starkes Aufschäumen statt. Es wurden deshalb aus der analysenreinen gelben Verbindung durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol die weissen Krystalle hergestellt und auf die Anwesenheit von Krystallmethylalkohol untersucht.

a) Gewichtsverlust beim Erhitzen der weissen Krystalle.

1. 0,1164 gr verloren beim Erhitzen auf ca. 115° bis zur Gewichtskonstanz 0,0153 gr = 13,14%.
2. 0,8651 gr verloren 0,1143 gr = 13,21%.
3. 0,4336 gr verloren 0,0560 gr = 12,91%.
4. 0,1740 gr verloren beim Aufbewahren im Exsiccator innerhalb 12 Tagen 0,0147 gr, von dieser Substanz verloren dann beim Erhitzen 0,1533 gr noch 0,0068 gr, Gesamtverlust 13,79%.

In Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3 + 1^1{}_4 CH_3.OH$:
1. 13,14	
2. 13,21	13,70
3. 12,91	
4. 13,79	

Zu diesen Versuchen wurden lufttrockene Krystalle verwandt. Bei der Bestimmung 3. standen die Krystalle vorher 3 Tage im Exsiccator, und haben dabei etwas abgenommen.

Die Gewichtsabnahme (in 4 Versuchen ziemlich übereinstimmend gefunden), stimmt auf den etwas auffallenden Gehalt von $1^1{}_4$ Molekül Krystallmethylalkohol. Dass dies aber in der Tat so ist, zeigt die direkte Analyse der weissen und der aus ihnen durch Erhitzen erhaltenen gelben Krystalle.

b) Analyse der weissen Krystalle.

1. 0,1357 gr ergaben 0,0720 gr H_2O = 5,94% H.
2. 0,1189 gr ergaben 0,3065 gr CO_2 und 0,0650 gr H_2O, entsprechend: C = 70,3%, H = 6,1%.
3. 0,1029 gr ergaben 0,2668 gr CO_2 und 0,0590 gr H_2O, entsprechend: C = 70,71%, H = 6,41%.

4. 0,1080 gr ergaben 0,2810 gr CO_2 und 0,0581 gr H_2O, entsprechend: C = 70,96%, H = 6,03%.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{12}O_3 + 1^1{}_4 CH_3.OH$	1. C = — H = 5,94
$= (C_{69}H_{68}O_{17})$	2. C = 70,3 H = 6,1
C = 70,38% H = 5,90%	3. C = 70,7 H = 6,41
	4. C = 70,96 H = 6,03

c) Analysen der gelben Erhitzungsrückstände.

Sie gaben etwas wechselnde Resultate. Offenbar findet beim Erhitzen mehr oder weniger weitgehende Zersetzung statt. Bei einer solchen Analyse wurde gefunden: C = 76,1%, H = 5,4%, was mit der Theorie leidlich übereinstimmt.

Die Gewichtsabnahme der weissen Krystalle im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, die besonders untersucht wurde, verläuft unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Substanz und fällt durch ihre sehr geringe Geschwindigkeit auf.

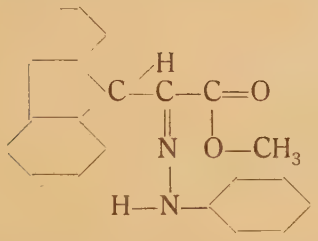
Abgewogen:	0,1740 gr	Gewichtsverlust:
nach 1 Tag	0,1740 gr	0,0000 gr
„ 3 Tagen	0,1725 gr	0,0015 gr
„ 4 „	0,1682 gr	0,0043 gr
„ 6 „	0,1673 gr	0,0009 gr
„ 7 „	0,1650 gr	0,0023 gr
„ 8 „	0,1635 gr	0,0015 gr
„ 9 „	0,1615 gr	0,0020 gr
„ 10 „	0,1608 gr	0,0007 gr
„ 11 „	0,1583 gr	0,0015 gr

Der Gewichtsverlust hat mithin nach elf Tagen erst 7,18% erreicht. Ausserdem ist es merkwürdig, dass die

Substanz in den ersten 2 Tagen ihr Gewicht nicht ändert. Es wurde früher gezeigt, dass die weissen Krystalle augenscheinlich die Ketoform darstellen, und dass damit neben der Gewichtsabnahme durch Verlust des Methylalkohols gleichzeitig eine Umwandlung von Keto in Enolform verläuft.

Nun wurde untersucht, ob die gelben Krystalle in der Kälte und in festem Zustand Methylalkohol aufnehmen. Eine abgewogene Menge wurde im Vakuumexsiccator bei 0° neben Methylalkohol gestellt. Es war jedoch nach 4 Tagen keine Gewichtsveränderung wahrzunehmen.

Phenylhydrazon des Fluorenoxalsäuremethylesters.



M=370.

2,52 gr gelber Ester wird mit der molekularen Menge Phenylhydrazin, 1,08 gr, in alkoholischer Lösung 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich dann ein gelbbraun gefärbter Körper ab, der, 2 mal aus Eisessig umkrystalliert, bei 142° schmelzende Nadeln bildet.

Analyse: Abgewog.: 0,1877 gr; gef.: $H_2O = 0{,}0887$ gr, $CO_2 = 0{,}5276$ gr.

Für die Stickstoffbestimmung abgew.: 0,1303 gr; gefunden: 9,8 ccm N bei 729 mm und 19°.

Gefunden: C = 76,7%; H = 5,29%; N = 8,28%.
Ber. f. $C_{22}H_{18}O_2N_2$: C = 77,4%; H = 5,00%; N = 8,21%.

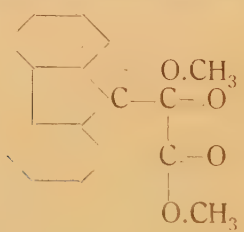
Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man den Körper in glänzenden, weissen Nadeln. Die zur Analyse benutzte Substanz war nur schwach gelblich gefärbt.

In cc. Schwefelsäure löst sich das Phenylhydrazon mit gelbroter Farbe auf. Bei Zusatz von Eisenchlorid verhält sich die Lösung wie die des Aethylesters.[1]) Sie wird zuerst rot, dann blauviolett.

Die Lösung gibt mit Kaliumbichromatpulver eine rote, blaue und endlich grüne Färbung.

Anm.: Der weisse Ester gibt mit Phenylhydrazin, unter den gleichen Bedingungen behandelt, einen weissen Körper vom Schmelzpunkt 196°. Bei 180° fängt die Substanz an sich zu bräunen und schmilzt dann zu einer braunen Flüssigkeit. Wegen Mangel an Substanz konnte keine Analyse ausgeführt werden.

Methylfluorenoxalsäuremethylester.



M=266.

Der Methylfluorenoxalsäuremethylester ist ein schwach gelbliches Öl,[2]) das man nur durch Destillation im Vakuum notdürftig reinigen kann. Es wurde versucht, den Methylester darzustellen, in der Hoffnung, dass er fest sei und sich durch Umkrystallisieren leichter reinigen lassen würde.

---

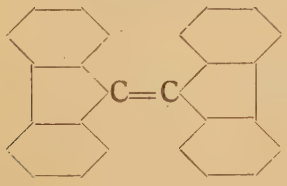
[1]) Ber. XXXIII. 772 [1900] Wislicenus.
[2]) Ber. XXXV. 1. 763 [1902] Wislicenus und Densch.

0,46 gr metallisches Natrium wurde in wenig über Natrium destilliertem Methylalkohol gelöst. Hiezu wurde eine Lösung von 4 gr Jodmethyl und 5,36 gr Fluorenoxalmethylester in wenig Methylalkohol gegeben. Da bei der Siedetemperatur des Methylalkohols bei gewöhnlichem Druck keine genügende Reaktion eintrat, wurde das Gemisch in Bombenröhren in Wasserdampf eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck in der Röhre, ihr gelblicher Inhalt reagierte neutral. Er wurde mit viel Wasser versetzt und ausgeaethert. Die aetherische Lösung wurde dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Aethers blieben braungelbe, derbe Krystalle zurück. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur in bei 35—50° siedendem Petrolaether etwas schwerer. Man kann sie daraus oder aus Methylalkohol umkrystallisieren. Nach 3 maligem Krystallisieren aus Methylalkohol erhält man schöne, weisse, stark glänzende, hexagonale Prismen. Sie lösen sich in den Lösungsmitteln farblos, geben keine Eisenchloridreaktion und haben den Schmelzpunkt 81°. Ihr Schmelzfluss ist ebenfalls farblos.

Die ausgeführte Analyse gab folgende Werte:

Abgewog.: 0,1120 gr. gef.: CO_2=0,3162 gr, H_2O=0,0563 gr.
gefunden: C=77,0% H=5,6%
berechnet: C=76,7% H=5,3% für $C_{16}H_{12}O_3$.

Dibiphenylenaethen.

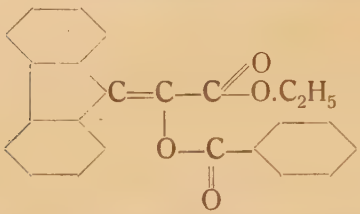


M=328.

Dieser von *C. Gräbe*[1]) dargestellte rote Kohlenwasserstoff, wurde nach seinen Vorschriften dargestellt.

Die Substanz ist in Alkohol so schwer löslich, dass nur $\frac{n}{2000}$ Lösungen mit einander verglichen werden konnten. Sie waren jedoch noch genügend stark gefärbt.

O-Benzoylfluorenoxalaethylester.

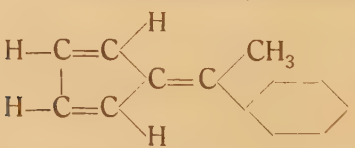


M=370.

Auch der O-Benzoylfluorenoxalester wurde nach Angaben von *Densch* dargestellt.[2])

Die colorimetrischen Messungen[3]) zeigen, dass die $\frac{n}{200}$ Alkohollösung und $\frac{n}{200}$ Benzollösung etwa gleichstark gefärbt sind.

Methylphenylcyklopentadïen.



M=168.

Das Methylphenylfulven wurde von *Thiele*[4]) dargestellt.

Beim Lösen der Substanz in abs. Alkohol schied sich stets ein gelber Körper ab, der an der Luft rasch ver-

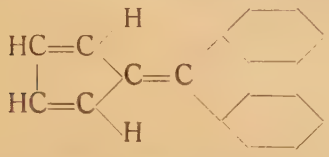
---

[1]) Ber. XXV. 3146 [1892] und Ann. 291 S. 2.
[2]) Ber. XXXV I. 765 [1902] W. Wislicenus und Densch.
[3]) Tabelle 7.
[4]) Ber. XXXIII. 672 [1900].

schmierte. Beim Erwärmen wurde die Alkohollösung jedoch wieder klar, und sie schied selbst bis auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, nichts mehr aus.

Die in den Tabellen[1]) angegebenen Zahlen betreffen also das Verhältnis einer klaren Benzollösung zu einer schwach getrübten Alkohollösung.

Diphenylcyklopentadïen.



M=230.

Das Diphenylfulven wurde von *J. Thiele* zuerst beschrieben und nach seinen Angaben dargestellt.[2])

Bei mehreren Krystallisationsversuchen schied sich an der Oberfläche der Lösung der Körper in den beschriebenen Tafeln ab, während sich am Boden des Gefässes ein gelbgefärbter Niederschlag absetzte, der jedoch nicht umzukrystallisieren war und zwischen 115—150° unter Blasenbildung mit rotbrauner Farbe schmolz. Er ist in Benzol, Chloroform, Eisessig sehr leicht, in andern Lösungsmitteln kaum löslich.

Beim Lösen der roten Tafeln in Alkohol erhielt ich stets eine gelbe Ausscheidung, die sich nach etwa einem Tag zu Boden gesetzt hatte und sich scheinbar dann nicht mehr vermehrte. Einmal fiel Diphenylfulven in roten, schuppenartigen Krystallen aus, die sich vollkommen klar in Alkohol lösten. Sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt. Ihre Lösungen in Alkohol und Benzol wurden daher zu den colorimetrischen Bestimmungen benützt.

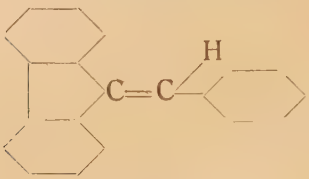
---

[1]) Tabelle 13 und 14.

[2]) Ber. XXXIII. 672 [1900].

Wie bei dem Methylphenylfulven veränderte sich das Verhältnis der Färbung der gleichmolekularen Alkohol- und Benzollösung bei längerem Stehen nicht. Die Mischung der Alkohollösung mit Benzol, war sofort gleichstark gefärbt, wie die Mischung der Benzollösung mit Alkohol.[1])

Benzylidenfluoren.



M=254.

Das Benzylidenfluoren wurde zuerst von *J. Thiele*[2]) als weisser, in Lösung und Schmelzfluss gelblicher Körper erhalten und wurde nach Vorschrift dargestellt.

Die Lösungen waren sehr schwach gefärbt, sodass ein colorimetrischer Vergleich nicht ausgeführt werden konnte.

---

[1]) Tabelle 15 und 16.
[2]) Ber. XXXIII. 852 [1900].

Tabelle 1.

Aichung des Colorimeters.

Einstellungen bei rechts und links gleichen Lösungen von Eisenchlorid.

Versuch I und Versuch II sind von zwei Beobachtern gemacht.

Versuch I.		υ	Versuch II.		υ
20	20	1 : 1	20	19	1 : 0,95
40	39	1 : 0,98	40	42	1 : 1,05
50	52	1 : 1,04	50	57	1 : 1,14
80	86	1 : 1,08			

Mittleres Verhältnis.

Versuch I.	Versuch II.
1 : 1,03	1 : 1,04.

Anm.: Nach den Zahlen hätte das Colorimeter einen kleinen Fehler, indem die rechte Seite, die im Colorimeter links erscheint, eine etwas gelblichere Färbung besitzen würde, als die linke (im Colorimeter rechts beobachtet).

Der Unterschied ist jedoch so klein, dass er wohl vernachlässigt werden kann. Zur Beurteilung der colorimetrischen Messung wurde stets nur die erste Dezimale herangezogen.

Tabelle 2.

Fluorenoxalsäureaethylester.

Colorimetrische Messung.

A = $\frac{n}{10}$ Alkohollösung, B = $\frac{n}{10}$ Benzollösung.

m = Mittelwert der verschiedenen Ablesungen bei gleicher Einstellung der Alkohollösung.

υ = Verhältnis der Alkohollösung zum Mittelwert.

A:			B			m	υ	υ_0
30	8	10	10	8	9	9,0	1 : 0,30	1 : 0,294
50	14	14	15	14	14	14,0	1 ; 0,284	0 Tage alt.
100	30	31	29	29	30	29,8	1 : 0,298	
30	10,5	10,5	10	10	10,5	10,3	1 : 0,343	1 : 0,325
50	17	17	16	16	15	16,2	1 : 0,324	2 Tage alt.
100	29,5	32	30	31	32	30,9	1 : 0,309	
30	12	12	12	13	12	12,2	1 : 0,407	1 : 0,382
50	18	20	19	20	20	19,4	1 : 0,388	5 Tage alt
100	35	35	37	33	36	35,2	1 : 0,352	
A:			B			m	υ	υ_0
30	11	11	11	10	10	10,6	1 : 0,353	1 : 0,355
50	18	18	18	17	17	17,6	1 : 0,387	7 Tage alt.
100	33	32	32	33	32	32,4	1 : 0,324	

Gemeinsames Verhältnis 1 : 0,338.

Gemeinsames Verhältnis des 2., 5. und 7. Tages 1 : 0,354.

Bemerkungen zu der Tabelle 2.

Die Benzollösung ist also 3 mal so stark gefärbt, als die Alkohollösung. Sie wird dementsprechend auch 3 mal soviel Enolform als letztere enthalten. Der Unterschied scheint anfänglich, bis zum 2. Tage abzunehmen, d. h. entweder vermehrt sich die Enolform und damit die gelbe Farbe langsam ein wenig in der alkoholischen Lösung, oder ihre Konzentration nimmt in der Benzollösung ab.

Es müsste durch besondere Versuche festgestellt werden, welcher Fall hier vorliegt. Der Unterschied ist indessen so gering, dass es zweifelhaft ist, ob man Schlüsse daraus ziehen darf.

Da ursprünglich Enolform gelöst wurde, muss in Alkohol eine rasche Umwandlung in Ketoform eingetreten sein; eine nachträgliche langsame Umkehrung des Prozesses ist unwahrscheinlich. Es ist vielmehr wohl so, dass in der Benzollösung eine langsame, aber geringe Reaktion Enol ⇀↽ Keto erfolgt.

Tabelle 3.

Fluorenoxalsäureaethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

Mischung gleicher Teile $\frac{n}{10}$ Alkohollösung mit Benzol und $\frac{n}{10}$ Benzollösung mit Alkohol.

A_B = 10 ccm $\frac{n}{10}$ in abs. Alkohol + 10 ccm Benzol

B_A = 10 ccm $\frac{n}{10}$ in Benzol + 10 ccm abs. Alkohol.

Lösung $^1/_4{}^h$ alt, Mischung 1 Minute alt.

A_B :	B_A					m	v	v_0
50	52	50	50	49	50	50,2	1 : 1,004	1 : 1,012
100	108	104	104	102	97	102,0	1 : 1,020	

Lsg. 2 Tage, Mischung 1' alt.

50	50	51	52	53	51	51,4	1 : 1,028	1 : 0,995
100	103	98	101	95	95	96,4	1 : 0,964	

Lsg. 5 Tage, Mischung 1' alt.

50	54	56	55	57	52	54,8	1 : 1,096	1 : 1,078
100	103	107	107	109	104	106	1 : 1,060	

Lsg. 7 Tage, Mischung 1' alt.

50	50	44	50	53	49	48,2	1 : 0,964	1 : 0,952
100	93	91	95	97	94	94,0	1 : 0,940	

Gemeinsames Verhältnis

$$A_B : B_A = 1 : 1{,}009.$$

Die Lösungen sind also so gut wie genau gleich geworden.

Tabelle 4.

Fluorenoxalsäuremethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

A = $\frac{n}{10}$ Alkohollösung, B = $\frac{n}{10}$ Benzollösung.

m = Mittelwert der verschiedenen Ablesungen bei gleicher Einstellung der Alkohollösung.

υ = Verhältnis der Alkohollösung zum Mittelwert.

A	B					m	υ	
30	11	10	10	10	10	10,2	1 : 0,340	1 : 0,327
50	17	16	17	16	16	16,4	1 : 0,328	5' nach
100	32	32	32	31	30	31,4	1 : 0,314	Lösung.
30	10	10	10	10	10	10	1 : 0,333	
50	14	14	13	14	13	13,6	1 : 0,272	1 : 0,294
100	28	30	28	27	26	27,8	1 : 0,278	2 Tage alt.
30	8	9	8	9	10	8,8	1 : 0,293	
50	14	15	13	15	14	14,2	1 : 0,284	1 : 0,285
100	28	29	29	30	28	28,8	1 : 0,288	5 Tage alt.
30	11	10	10	10	10	10,2	1 : 0,340	
50	15	14	16	15	16	15,2	1 : 0,307	1 : 0,316
100	30	31	30	30	30	30,2	1 : 0,302	7 Tage alt.
30	10	10	10	10	10	10	1 : 0,333	
50	16	16	16	17	16	16,2	1 : 0,324	1 : 0,322
100	30	30	31	31	32	30,8	1 : 0,308	9 Tage alt.

Durchschnittliches Verhältnis A : B = 1 : 0,309.

Bemerkungen zu Tabelle 4.

Der Methylester zeigt annähernd dasselbe Verhalten, wie der Aethylester, doch ist hier der zeitliche Verlauf, Vergrösserung des Unterschiedes bis zum 5 ten Tage und darauffolgendes Verringern auf den früheren Wert, ein etwas anderer. Auch hier ist, wie bei dem Aethylester, der Unterschied der Verhältnisse in den einzelnen Tagen zu gering, um auch nur versuchsweise irgendwelche Schlüsse daraus zu ziehen.

Tabelle 5.

Fluorenoxalsäuremethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

A_B = 10 ccm $\frac{n}{10}$ Alkohollösung + 10 ccm Benzol,

B_A = 10 ccm $\frac{n}{10}$ Benzollösung + 10 ccm Alkohol.

Die Mischungen wurden sofort nach Herstellung gemessen.

Die Lösungen waren alt bei: a = $^1/_4{}^h$; b = 2 Tage, c = 5, d = 10 Tage.

	A_B			B_A			m	υ	
a	50	48	48	49	52	51	49,6	1 : 0,992	1 : 1,012
	100	107	100	101	104	104	103,2	1 : 1,032	
b	50	44	44	45	46	47	45,2	1 : 0,904	1 : 0,928
	100	97	96	93	95	95	95,2	1 : 0,952	
c	50	52	50	50	49	49	50,0	1 : 1,000	1 : 0,953
	100	88	92	91	90	92	90,6	1 : 0,906	
d	50	48	49	47	48	51	48,6	1 : 0,972	1 : 0,977
	100	100	100	100	95	96	98,2	1 : 0,982	

Durchschnittliches Verhältnis $A_B : B_A$ = 1 : 0,968.

Die ursprünglich verschiedenen Lösungen werden also gleich an Farbenintensität, sowie man die Verschiedenheit der Lösungsmittel durch zumischen des andern Lösungsmittels aufhebt.

Tabelle 6.

Vergleich der Farbenintensität von Fluorenoxalsäureaethylester und Fluorenoxalsäuremethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

$A_{ae} = \frac{n}{10}$ Alkohollösung des Aethylesters $^{1}{}_{2}{}^{h}$ alt,

$A_{me} = \frac{n}{10}$ Alkohollösung des Methylesters $2^{1}{}_{2}{}^{d}$ alt.

A_{ae}	A_{me}					m	υ
30	37	31	34	34	32	33,6	1 : 1,120
50	52	60	58	53	51	54,8	1 : 1,096
100	112	104	119	112	110	111,4	1 : 1,114.

Mittleres Verhältnis $A_{ae} : A_{me} = 1 : 1,11$.

Tabelle 7.

O-Benzoylfluorenoxalsäureaethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

$A = \frac{n}{200}$ Alkohollösung, $B = \frac{n}{200}$ Benzollösung.

A	B					m	υ	
100	92	90	108	98	101	98,3	1 : 0,98	
150	134	132	137	137	137	136,5	1 : 0,91	1 : 0,94
200	189	182	182	180	188	185,1	1 : 0,93	3 h alt
100	90	90	90	89	91	90	1 : 0,90	
150	153	140	138	138	—	142	1 : 0,95	1 : 0,93
200	190	183	181	190	194	187,6	1 : 0,94	1 Tag alt
50	50	50	50	50	53	50,6	1 : 1,01	
100	107	103	101	102	101	102,8	1 : 1,03	1 : 1,00
200	188	194	201	193	191	193,4	1 : 0,97	3 h alt
50	51	51	50	45	50	49,4	1 : 0,99	
100	92	93	100	97	100	96,4	1 : 0,96	1 : 0,99
200	200	200	202	200	202	200,4	1 : 1,00	1 Tag alt
50	53	52	54	53	52	52,8	1 : 1,06	
100	128	122	122	129	119	124	1 : 1,24	1 : 1,17
200	243	251	240	230	226	238	1 : 1,19	3 Tg. alt

Mittleres Verhältnis A : B = 1 : 1,01.

Tabelle 8.

Fluorenoxalsäureaethylester und O-Benzoyl-fluorenoxalsäureaethylester.

Colorimetrische Bestimmung.

A = $\frac{n}{10}$ Benzollösung von Fluorenoxalester,

B = $\frac{n}{10}$ Benzollösung von O-Benzoylfluorenoxalester,

m = Mittelwert der Ablesungen,

υ = Verhältnis, wenn A = 1,

υ_0 = Durchschnittsverhältnis, wenn A = 1.

Die Beobachtungen wurden von 2 Personen ausgeführt.

A	B		m	υ	υ_0
20	8	8	8	1 : 0,400	
40	17	17	17	1 : 0,425	
50	20	25	22,5	1 : 0,450	
100	45	48	46,5	1 : 0,465	
Durch Mattglas beobachtet:					1 : 0,424
30	12	10	11	1 : 0,367	
20	8	—	8	1 : 0,400	
Durch Blauglas beobachtet:					
40	18	—	18	1 : 0,450	

Tabelle 9.

Fluorenoxalester und O-Benzoylfluorenoxalester.

Colorimetrische Bestimmung.

Vergleich in Alkohollösung.

A = $\frac{n}{200}$ Fluorenoxalester in abs. Alkohol,

B = $\frac{n}{200}$ O-Benzoylfluorenoxalester in abs. Alkohol,

m = Mittelwert der Ablesungen,

υ = Verhältnis, wenn A = 1.

A	B					m	υ	
50	30	29,5	23	27	29	27,7	1 : 0,554	1 : 0,504 4 h alt
100	53	49	50	44	51	49,1	1 : 0,491	
150	68	70	76	75	77	73,2	1 : 0,488	
200	100	98	95	93	93	95,8	1 : 0,479	
50	23	21	25	27	24	24,0	1 : 0,480	1 : 0,471 1 Tag alt
100	54	49	47	47	46	48,6	1 : 0,486	
150	69	70	70	68	70	69,4	1 : 0,463	
200	87	89	91	94	92	90,6	1 : 0,453	
50	23	24	24	25	28	24,8	1 : 0,496	1 : 0,507 2 Tage alt
100	52	51	52	54	50	51,8	1 : 0,518	
150	73	76	78	79	72	75,6	1 : 0,504	
200	96	100	99	108	108	102,2	1 : 0,511	
50	19	22	27	24	20	22,4	1 : 0,448	1 : 0,433 4 Tage alt
100	44	50	46	45	43	45,6	1 : 0,456	
150	60	61	66	63	61	62,2	1 : 0,415	
200	87	80	79	82	85	82,6	1 : 0,413	
50	21	21	22	24	23	22,3	1 : 0,446	1 : 0,456 6 Tage alt
100	45	44	47	50	44	46,0	1 : 0,460	
150	63	67	69	69	65	66,6	1 : 0,444	
200	86	80	89	90	87	86,4	1 : 0,432	

50	27	28	27	26	25	26,6	1 : 0,532	
100	50	47	53	49	48	49,4	1 : 0,494	
150	71	72	71	70	71	71,0	1 : 0,473	1 : 0,495 18 Tg. alt
200	94	99	96	93	100	96,4	1 : 0,482	

Mittleres Verhältnis A : B = 1 : 0,478.

Das Verhalten zwischen Fluorenoxalsäureaethylester und Benzoylfluorenoxalester in $\frac{n}{20}$ Benzollösung und $\frac{n}{200}$ Alkohollösung ist annähernd dasselbe. Dies ist auffallend, doch sind die Zahlen in ihrer Genauigkeit nicht recht vergleichbar, weil die Konzentration so verschieden ist.

Tabelle 10.

Fluorenoxalsäureaethylester.

$\frac{n}{10}$ Lösung in abs. Alkohol.

Colorimetrische Bestimmung.

A = 5 ccm Lösung + 3 ccm Wasser + 2 ccm Alkohol,
B = 5 ccm Lösung + 3 ccm Natronlauge + 2 ccm Alkohol,
υ = Verhältnis, wenn A = 1.

Die mit Natronlauge versetzte Lösung war trüb. Sie wurde einmal trüb gemessen, dann rasch filtriert, und obwohl sie darnach immer noch nicht vollkommen klar war, nochmal gemessen.

Unfiltriert:			Filtriert:		
A	B	υ	A	B	υ
50	2	1:0,040	300	14	1:0,047
100	4	1:0,025	250	12	1:0,048
150	5	1:0,033	200	10	1:0,050
200	8	1:0,040	150	8	1:0,060
250	10	1:0,040	100	6	1:0,060
300	11	1:0,037	50	3	1:0,060
Durchschnitt:		1:0,036			1:0,054

Tabelle 11.

Fluorenoxalsäureaethylester

$\frac{n}{50}$ in Benzol.

Spektroskopische Bestimmung.

Links Schichtdicke der Lösung 40 mm,
rechts 10 mm,
d = Alter der Lösung in Tagen.

40 mm	d	10 mm
444	0	4090
4414	1	4096
4414	3	4065
4389	4	4058
4434	5	4109
Mittelwert 4418		4082

Unterschied 336 100 Milliontel mm der Wellenlänge.

Mit der Konzentration findet demnach auch eine scheinbare Verschiebung der Auslöschung nach dem roten Ende hin statt. Das tatsächliche Verhalten ist natürlich so, dass die Auslöschung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums nach rot hin allmählich verläuft. Blickt man durch dickere Schichten, so wird man die Auslöschung auch noch an Stellen gewahr, wo sie vorher unmerklich war.

Tabelle 12.

Fluorenoxalsäureaethylester.

Spektroskopische Bestimmung.

A = $\frac{n}{10}$ in abs. Alkohol, B = $\frac{n}{10}$ in Benzol; d = Zeit in Tagen seit der Herstellung der Lösungen.

Versuch I.			Versuch II.		
A	d	B	A	d	B
	3	4497	4219	0	4609
	8	4471	4219	1	4615
4229	9	4530	4142	2	4608
4142	12	4459	4033	4	4433
4258	13	4478	4119	5	4436
4206	16	4478	4049	6	4424
4232	17	4472	4084	8	4499
4251	19	4452	4019	11	4343
4238	20	4433	4116	14	4362
4259	21	4446	4135	19	4420
			4142	20	4349
4226		4472	4116		4463
Differenz = 246			347		

100 Milliontel mm der Wellenlänge.

Wenn bei dem II. Versuch auch erst die Zahlen vom 4. Tage an benutzt werden, erhält man eine Differenz von 322 100 Milliontel mm der Wellenlänge.

Tabelle 13.

Methylphenylfulven.

Colorimetrische Bestimmung.

A = $\frac{n}{20}$ Lösung in Alkohol,

B = $\frac{n}{20}$ Lösung in Benzol,

m = Mittelwert der Ablesungen,

v = Verhältnis von A : B, wenn A = 1.

A	B					m	v	v_0
20	17	16	16	17	16	16,4	1 : 0,82	
30	22	23	23	22	22	22,4	1 : 0,72	1 : 0,78
50	41	41	39	40	41	40,3	1 : 0,80	5' alt
20	17	15	17	16	17	16,5	1 : 0,82	
30	24	23	23	23	23	22,9	1 : 0,73	1 : 0,78
50	40	40	40	40	40	40	1 : 0,80	2 Tage alt
20	14	15	16	17	16	16,0	1 : 0,80	
30	27	26	25	26	24	22,6	1 : 0,72	1 : 0,79
50	41	42	45			42,7	1 : 0,85	4 Tage alt

Mittleres Verhältnis A : B = 1 : 0,78

Tabelle 14.

Methylphenylfulven.

Colorimetrische Bestimmungen.

Mischung gleicher Teile $\frac{n}{20}$ Alkohollösung mit Benzol $= A_B$ und $\frac{n}{20}$ Benzollösung mit Alkohol $= B_A$.

$t = 1$ Minute nach Mischung.

Alter der Lösungen bei $a = {}^1/_2{}^h$, bei $b = 3$ Tage.

	A_B	B_A					m	υ	
a	30	28	29	30	30	29	29,3	1 : 0,98	1 : 0,985
	50	50	48	48	51	50	49,4	1 : 0,99	
b	20	19	19	20	20	20	19,6	1 : 0,98	1 : 0,985
	30	30	30	30	30	29	29,8	1 : 0,99	

Mittleres Verhältnis $A_B : B_A = 1 : 0{,}985 = 1 : 0{,}99$.

Tabelle 15.

Diphenylfulven.

Colorimetrische Bestimmung.

$A = \frac{n}{20}$ Lösung in abs. Alkohol; $B = \frac{n}{20}$ in Benzol.

m = Mittelwert der Ablesungen, υ Verhältnis, wenn $A = 1$.

a = Lösung ${}^1/_4{}^h$ alt, b = 1 Tag alt, c = 2 Tage alt.

	A	B					m	υ	
a	30	25	26	27	26	25	26,0	1 : 0,867	1 : 0,883
	50	45	44	44	43	45	44,9	1 : 0,898	
b	30	26	29	29	27	28	27,6	1 : 0,920	1 : 0,906
	50	45	43	44	46	45	44,6	1 : 0,892	
c	30	27	26	26	27	27	26,8	1 : 0,893	1 : 0,895
	50	44	46	46	44	45	44,8	1 : 0,896	

Mittleres Verhältnis = 1 : 0,895.

Tabelle 16.

Mischungen.

$A_B = \frac{n}{20}$ Alkohollösung mit Benzol.

$B_A = \frac{n}{20}$ Benzollösung mit Alkohol.

A_B	B_A					m	υ	
50	50	54	53	52	50	50,9	1:1,018	1:1008
100	91	93	100	102	100	99,7	1:0,997	

Tabelle 17.

Benzylidenfluoren.

Spektroskopische Bestimmung.

$A = \frac{n}{10}$ Lösung in abs. Alkohol

$B = \frac{n}{10}$ Lösung in Benzol.

d = Alter der Lösung in Tagen.

A	d	B
3864	0	4019
3968	1	3968
3968	2	4045
3993	5	3980
3955	7	4006
3942	20	3980
3948		4000 Mittelwert.

Differenz: 52 100 Milliontel mm der Wellenlänge.